

New heterocyclic carboxylic acid anilide derivs. – used as broad spectrum plant fungicides, prepd. by N-acylating aniline deriv.

Patent Assignee: AGREVO UK LTD

Inventors: BODDY I K; OSBOURN S E; RIORDAN P D

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9525723	A1	19950928	WO 95GB570	A	19950316	199545	B
AU 9518981	A	19951009	AU 9518981	A	19950316	199603	
ZA 9502205	A	19951227	ZA 952205	A	19950317	199605	
CZ 9602690	A3	19961211	CZ 962690	A	19950316	199706	
EP 750611	A1	19970102	EP 95911403	A	19950316	199706	
			WO 95GB570	A	19950316		
HU 74778	T	19970228	WO 95GB570	A	19950316	199748	
			HU 962547	A	19950316		
BR 9507105	A	19970909	BR 957105	A	19950316	199751	
			WO 95GB570	A	19950316		
JP 9510471	W	19971021	JP 95524455	A	19950316	199801	
			WO 95GB570	A	19950316		
TW 318829	A	19971101	TW 95102527	A	19950316	199809	
KR 97701696	A	19970412	WO 95GB570	A	19950316	199817	
			KR 96705147	A	19960917		
HU 214292	B	19980302	WO 95GB570	A	19950316	199821	
			HU 962547	A	19950316		
AU 688473	B	19980312	AU 9518981	A	19950316	199822	
US5756524	A	19980526	WO 95GB570	A	19950316	199828	
			US 96714149	A	19960918		
EP 750611	B1	19980708	EP 95911403	A	19950316	199831	
			WO 95GB570	A	19950316		
DE 69503365	E	19980813	DE 603365	A	19950316	199838	
			EP 95911403	A	19950316		
			WO 95GB570	A	19950316		
MX 9603735	A1	19971201	MX 963735	A	19960829	199936	
CN 1143954	A	19970226	CN 95192131	A	19950316	200062	

Priority Applications (Number Kind Date): GB 945347 A (19940318)

Cited Patents: 01 journal ref.; DE 2417216

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9525723	A1	E	36	C07D-213/82	
Designated States (National): AU BG BR CA CN CZ FI HU JPKR KZ MX NO NZ PL RO RU SD SK UA US					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT KE LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG					
AU 9518981	A			C07D-213/82	Based on patent WO 9525723
ZA 9502205	A		34	C07D-000/00	
CZ 9602690	A3			C07D-213/82	
EP 750611	A1	E		C07D-213/82	Based on patent WO 9525723
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE					
HU 74778	T			C07D-213/82	Based on patent WO 9525723
BR 9507105	A			C07D-213/82	Based on patent WO 9525723
JP 9510471	W		55	C07D-213/82	Based on patent WO 9525723
TW 318829	A			C07C-271/02	
KR 97701696	A			C07D-211/82	Based on patent WO 9525723
HU 214292	B			C07D-213/82	Previous Publ. patent HU 74778
					Based on patent WO 9525723
AU 688473	B			C07D-213/82	Previous Publ. patent AU 9518981
					Based on patent WO 9525723
US 5756524	A			C07F-003/14	Based on patent WO 9525723
EP 750611	B1	E		C07D-213/82	Based on patent WO 9525723
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE					
DE 69503365	E			C07D-213/82	Based on patent EP 750611
					Based on patent WO 9525723
MX 9603735	A1			C07D-213/82	
CN 1143954	A			C07D-213/82	

Abstract:

WO 9525723 A

N-contg. heterocyclic (thio)carboxylic acid N-(2-substd. phenyl)-amides of formula (I), and their metal salt complexes and (where applicable) salts with acids or bases, are new. X = O or S; A = 6-membered heteroaryl contg. at least one N (opt. substd. by one or more R₂); R₁ = (i) alkyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkenyl, alkynyl, amino, heterocyclyl or phenyl(all opt. substd.); or (ii) Y₁-X-, halogen, CN, NO₂, acyl or acyloxy; or two adjacent R₁ complete an opt. substd. benzo ring; R₂ = as R₁; or two adjacent R₂ gps. complete an opt. substd. heterocyclic ring; Y = (i) is alkyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkenyl or alkynyl (all opt. substd.); or (ii) H or acyl; Y₁ = as Y; or opt. substd. phenyl or opt. substd. heterocyclyl; Z = -C(=X₁)-X₂-R₃, CN, NO₂, NH₂, acyl, opt. substd. heterocyclyl, -C(R₅)=N-OR₆ or -C(R₅)=N-NR₆R₇; R₃ = (i) alkyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkenyl, alkynyl, phenyl or heterocyclyl (all opt. substd.); or (ii) H of (in)organic cation; X₁,X₂ = O or S; R₅-R₇ = alkyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkenyl, alkynyl, phenyl or heterocyclyl (all opt. substd.); or H; or NR₆R₇ = ring; n = 0-4; provided that if Y = H then: (a) if Z=COOH, COOMe or COOEt, then

ring A is not unsubstd. pyridyl or pyrazinyl; and (b) if 2 = COOH and n = O, then A is not 2-chloro-3-pyridyl, 6-(2-diethylaminoethoxy)-3-pyridyl or a 2-pyridyl gp.

USE - (I) are fungicides, esp. useful for combatting phytopathogenic fungi (claimed). (I) are effective against a broad spectrum of Deuteromycetes, Ascomycetes, Phycomycetes and Basidiomycetes, esp. *Erysiphe graminis*, *E. cichoracearum*, *Plasmopara viticola*, *Uncinula necator*, *Pyricularia oryzae*, *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Pellicularia sasakii*, *Botrytis cinerea*, *Puccinia recondita*, *Phytophthora infestans*, *Venturia inaequalis* and *Leptosphaeria nodorum*. Some cpds. have only weak activity, and are mainly useful as intermediates. Active concn. is pref. 1-30 (esp. 5-30) wt. %.

(Dwg.0/0)

Derwent World Patents Index Latest

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 352 Accession Number 10449820

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-510471

(43) 公表日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 7 D 213/82		9164-4C	C 0 7 D 213/82
A 6 1 K 31/415		9454-4C	A 6 1 K 31/415
31/44	A D Z	9454-4C	31/44
31/47		9454-4C	31/47
31/50		9454-4C	31/50
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 55 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平7-524455
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)3月16日
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)9月17日
 (86) 国際出願番号 P C T / G B 9 5 / 0 0 5 7 0
 (87) 国際公開番号 W O 9 5 / 2 5 7 2 3
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)9月28日
 (31) 優先権主張番号 9 4 0 5 3 4 7 . 7
 (32) 優先日 1994年3月18日
 (33) 優先権主張国 イギリス (G B)

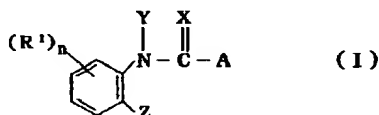
(71) 出願人 アグレボ・ユー・ケイ・リミテッド
 イギリス国ケンブリッジ、シー・ビー2
 5 エイチ・ユー、ホウクストン (番地なし)
 (72) 発明者 リオーダン、ピーター・ドミニック
 イギリス国エセツクス州シー・ビー10 1
 エツクス・エル、サフランウオールデン、
 チェスターフオードパーク (番地なし)
 (72) 発明者 ボツデー、イーアン・ケニス
 ニュージーランド国ハミルトン、フオリス
 トレイク、リームストリート158
 (74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗真菌化合物

(57) 【要約】

式 I

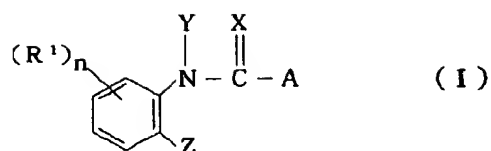


〔式中、XはOまたはSであり；Aは少なくとも1個の窒素原子を含有し、場合により1個以上の基R²で置換されている6員のヘテロアリール基であり；R¹はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニルまたはアミノ（これらの各々は場合により置換されている）、Y-X、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アシル、アシルオキシ、場合により置換された複素環基または場合により置換されたフェニルであり；またはそれらが結合している炭素原子と一緒に2個の隣接基は場合により置換されたベンゾ環を形成することができ；R²はR¹と同じ意味を有するか、またはそれらが結合している炭素原子と一緒に2個の隣接基は場合により置換された複素環式環を形成することができ；Yはアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケ

ニルまたはアルキニル（これらの各々は場合により置換されている）、水素またはアシルであり；YはYと同じ意味を有するか、または場合により置換されたフェニルもしくは場合により置換された複素環基であり；ZはC(=X¹)-X²-R³、シアノ、ニトロ、アミノ、アシル、場合により置換された複素環基、-C(R⁵)=N-OR⁶または-C(R⁵)=N-NR⁶R⁷であり；R³はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）、水素または無機もしくは有機の陽イオン基であり；X¹およびX²は同一または異なってもよく、OまたはSであり；R⁵、R⁶およびR⁷は同一または異なってもよく、アルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）または水素であり、またはR⁶およびR⁷はそれらが結合している原子と一緒に環を形成することができ；そしてnは0~4である〕で表される化合物、金属塩によるその錯体並びに酸である該化合物の塩基との塩および塩基である該化合物の酸との塩は抗真菌活性を有する。

【特許請求の範囲】

1. 式 I



〔式中、XはOまたはSであり；

Aは少なくとも1個の窒素原子を含有し、場合により1個以上の基 R^2 で置換されている6員のヘテロアリール基であり；

R^1 はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニルまたはアミノ（これらの各々は場合により置換されている）、 $\text{Y}^1\text{---X}$ 、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アシル、アシルオキシ、場合により置換された複素環基または場合により置換されたフェニルであり；またはそれらが結合している炭素原子と一緒にになった2個の隣接基は場合により置換されたベンゾ環を形成することができる；

R^2 は R^1 と同じ意味を有するか、またはそれらが結合している炭素原子と一緒にになった2個の隣接基は場合により置換された複素環式環を形成することができ；

Yはアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニルまたはアルキニル（これらの各々は場合により置換されている）、水素またはアシルであり；

Y^1 はYと同じ意味を有するか、または場合により置換されたフェニルもしくは場合により置換された複素環基であり；

Zは $\text{C}(=\text{X}^1)\text{---X}^2\text{---R}^3$ 、シアノ、ニトロ、アミノ、アシル、場合により置換された複素環基、 $\text{---C}(\text{R}^5)\text{=N---OR}^6$ または $\text{---C}(\text{R}^5)\text{=N---NR}^6\text{R}^7$ で

あり；

R^3 はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）、水

素または無機もしくは有機の陽イオン基であり；

X^1 および X^2 は同一または異なっているいてもよく、OまたはSであり；

R^5 、 R^6 および R^7 は同一または異なっているいてもよく、アルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）または水素であり、または R^6 および R^7 はそれらが結合している原子と一緒になって環を形成することができ；そして

n は0～4である〕で表される化合物、金属塩によるその錯体並びに酸である該化合物の塩基との塩および塩基である該化合物の酸との塩

〔但し、Yが水素でありそして

i) Z がカルボキシ、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルである場合には、環Aは非置換のピリジルまたはピラジニルではなく；そして

ii) Z がカルボキシでありそして n が0である場合には、Aは2-クロロ-3-ピリジル、6-(2-ジエチルアミノエトキシ)-3-ピリジルまたは2-ピリジル基ではない〕。

2. 請求項1記載の化合物を農薬上許容し得る希釈剤または担体との混合物として含有する抗真菌組成物。

3. 病原性真菌のはびこる場所またははびこり易い場所に請求項1

記載の化合物を適用することからなる該場所の病原性真菌の撲滅方法。

【発明の詳細な説明】

発明の名称
抗真菌化合物

発明の分野

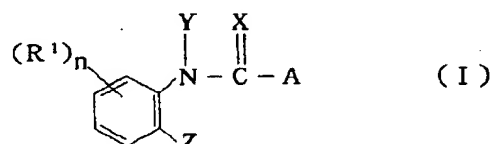
本発明は抗真菌剤として有用な新規アントラニル酸誘導体に関する。

従来技術

英国特許第1,563,664号および特開昭53-130655号には抗真菌アントラニル酸エステルが開示されている。本発明者等はある種の新規アントラニル酸誘導体もまた価値ある抗真菌活性を有し、かつまた上記刊行物に開示された化合物以上の利点を有するというを見いだした。

発明の開示

本発明によれば、式 I



〔式中、XはOまたはSであり；

Aは少なくとも1個の窒素原子を含有し、場合により1個以上の基 R^2 で置換されている6員のヘテロアリール基であり；

R^1 はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニルまたはアミノ（これらの各々は場合により置換されている）、 $\text{Y}^1 - \text{X}$ 、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アシル、アシルオキシ、場合により置換された複素環基または場合により置換されたフェニルであり；またはそれらが結合している炭素原子と一緒にになった2

個の隣接基は場合により置換されたベンゾ環を形成することができ；

R^2 は R^1 と同じ意味を有するか、またはそれらが結合している炭素原子と一緒にになった2個の隣接基は場合により置換された複素環式環を形成することができ；

Yはアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニルまたはアルキ

ニル（これらの各々は場合により置換されている）、水素またはアシルであり；

Y^a は Y と同じ意味を有するか、または場合により置換されたフェニルもしくは場合により置換された複素環基であり；

Z は $C(=X^c)-X^c-R^3$ 、シアノ、ニトロ、アミノ、アシル、場合により置換された複素環基、 $-C(R^5)=N-OR^6$ または $-C(R^5)=N-NR^6 R^7$ であり；

R^3 はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）、水素または無機もしくは有機の陽イオン基であり；

X^c および X^c は同一または異なっていてよく、 O または S であり；

R^5 、 R^6 および R^7 は同一または異なっていてよく、アルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）または水素であり、または R^6 および R^7 はそれらが結合している原子と一緒になって環を形成することができ；そして

n は $0 \sim 4$ である] で表される化合物、金属塩によるその錯体並

びに酸である該化合物の塩基との塩および塩基である該化合物の酸との塩

[但し、 Y が水素でありそして

i) Z がカルボキシ、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルである場合には、環 A は非置換のピリジルまたはピラジニルではなく；そして

ii) Z がカルボキシでありそして n が 0 である場合には、 A は 2-クロロ-3-ピリジル、6-(2-ジエチルアミノエトキシ)-3-ピリジルまたは 2-ピリジル基ではない] が提供される。

アルキル基は $1 \sim 20$ 個例えば $1 \sim 6$ 個の炭素原子からなるのが好ましい。アルケニルおよびアルキニル基は一般には $3 \sim 6$ 個の炭素原子からなる。シクロアルキルまたはシクロアルケニル基は $3 \sim 8$ 個の炭素原子からなるのが好ましい。

アルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニルまたはアルキニル部分のいずれかに存在する場合の置換基としては、例えばハロゲン、アジド、シアノ、場合により置換されたアルコキシ、場合により置換されたアルキルチオ、ヒドロキシ、ニトロ、場合により置換されたアミノ、アシル、アシルオキシ、

場合により置換されたフェニル、場合により置換された複素環基、場合により置換されたフェノキシおよび場合により置換された複素環式オキシ基 (heterocycl yloxy) を挙げることができる。

シクロアルキル基またはシクロアルケニル基はまた、アルキルにより置換され得る。

いずれかのフェニル基に存在する場合の置換基は通常、 R^1 について定義したのと同じの1個以上の基である。

「複素環基(heterocycl yl)」の用語は芳香族および非芳香族両者の複素環式基を包含する。複素環基は一般には、窒素、酸素および硫黄から選択される4個までのヘテロ原子を含有する5、6または7員環である。複素環基の例としてはフリル、チエニル、ピロリル、ピロリニル、ピロリジニル、イミダゾリル、ジオキサニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピラゾリル、ピラゾリニル、ピラゾリジニル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、オキサジアゾリル、トリアゾリル、チアジアゾリル、ピラニル、ピリジル、ピペリジニル、ジオキサニル、モルホリノ、ジチアニル、チオモルホリノ、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピペラジニル、トリアジニル、チアゾリニル、ベンズイミダゾリル、テトラゾリル、ベンズオキサゾリル、イミダゾピリジニル、1,3-ベンゾキサジニル、1,3-ベンゾチアジニル、オキサゾロピリジニル、ベンゾフラニル、キノリニル、キナゾリニル、キノキサリニル、スルホラニル、ジヒドロキナゾリニル、ベンゾチアゾリル、フタルイミド、ベンゾフラニル、アゼピニル、オキサゼピニル、チアゼピニル、ジアゼピニルおよびベンゾジアゼピニルを挙げることができる。

複素環基それ自体は例えばフェニルの場合のように置換され得る。

アミノ基は例えば、1または2個の場合により置換されたアルキルまたはアシルにより置換され得るか、または2個の置換基が、置換されそして他のヘテロ原子を含有していてもよい1つの環好ましくは5~7員環例えばモルホリン、チオモルホリンまたはピペリジンを形成することができる。

“アシル”の用語は硫黄ないしリン含有の酸並びにカルボン酸の残基を包含する。例えばアシル基の例としては $-\text{COR}^5$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{C}(\text{NR}^5 \text{R}^6)$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^5)\text{OR}^6$ 、 $-\text{COONR}^5 \text{R}^6$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^5)\text{NR}^6 \text{R}^7$ 、 $-\text{COSR}^5$ 、 $-\text{CSSR}^5$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^5$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2 \text{OR}^5$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{NR}^5 \text{R}^6$ 、 $-\text{P}(=\text{X})(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ 、 $-\text{CO}-\text{COOR}^5$ （ここで R^5 、 R^6 および R^7 は前述の定義を有し、または R^6 と R^7 はそれらが結合している原子と一緒になって環を形成することができ、 p は1または2でありそして X は O または S である）を挙げることができる。

一般的には、 A はピリジン（特に3-ピリジル）、ピリミジン（特に5-ピリミジニル）またはピラジンの環であるのが好ましい。また A は例えばテトラジン、ピリダジンまたはトリアジンの環であることもある。

R^2 はハロゲンおよびアルコキシ特にメトキシから選択されるのが好ましい。

R^1 はハロゲン特にフッ素およびアルキル特にメチルから選択されるのが好ましい。

Z は $\text{C}(=\text{X}^1)-\text{X}^2-\text{R}^3$ であるのが好ましい。 X^1 および X^2 は両方とも O であるのが好ましく、そして R^3 は一般的には、それぞれが場合により置換されているアルキル、アルケニルまたはアルキニルであり、特に好ましくはメチルである。

Y は水素、アルキル特にメチルまたはアシル特にアルカノイルもしくはアルコキシカルボニルであるのが好ましい。

X は O であるのが好ましい。

n は0であるのが好ましい。

本発明化合物の錯体は通常、式 Man_2 （ここで M は2価の金属陽イ

オン例えば銅、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄または亜鉛であり、 An は陰イオン例えば塩素イオン、硝酸イオンまたは硫酸イオンである）を有する塩から形成される。

本発明化合物はジュウテロマイシート(Deuteromycete)、アスコマイシート(Ascomycete)、フィコマイシート(Phycomycete)およびバシジオマイシート(Basidiomycete)、由来の広範囲の病原体、特に真菌による植物の病気例えばウドンコ病および特に大麦のウドンコ病(Erysiphe graminis)およびキュウリのウドンコ病(Erysiphe cichoracearum)およびブドウのベト病(Plasmopara viticola)およびUnci

nula necator)、イネの枯れ病(*Pyricularia oryzae*)、穀類の眼状斑点(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、イネ葉鞘の枯れ病(*Pellicularia sasakii*)、灰色カビ病(*Botrytis cinerea*)、小麦の茶色サビ病(*Puccinia recondita*)、トマトまたはジャガイモの葉枯れ病(*Phytophthora infestans*)、リンゴの赤カビ病(*Venturia inaequalis*) およびイネ科植物の穎苞のできもの(*Leptosphaeria nodorum*)に対する活性を有する。ある種の化合物はたった数種だけの病原体に対して活性であるが、一方他の化合物はより広いスペクトル活性を有することがある。

式Iのある種の新規化合物は、その有害生物撲滅活性は弱い、しかし中間体としての有用性を有する。そしてこのような化合物もまた本発明の1つの特徴を形成する。

本発明化合物は一般的には、抗真菌剤用に使用される慣用の組成物として調製される。これらの組成物は1種以上の追加の有害生物撲滅剤例えば除草、抗真菌、殺昆虫、殺ダニまたは殺線虫の各性質を有することが知られている化合物を含むことができる。

本発明の組成物中における希釈剤または担体は、場合により表面活性剤と一緒にになった固形物または液体、例えば分散剤、乳化剤または湿潤剤であることができる。適当な表面活性剤の例としては例えば陰イオン性化合物例えばカルボキシレート例えば長鎖脂肪酸の金属カルボキシレート；N-アシルサルコシネート；リン酸と脂肪族アルコールエトキシレートとのモノ-またはジ-エステルまたはこのようなエステルの塩；例えばドデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウムまたはセチル硫酸ナトリウムのような脂肪族アルコールスルフェート；エトキシ化脂肪族アルコールスルフェート；エトキシ化アルキルフェノールスルフェート；リグニンスルホネート；石油スルホネート；アルキル-アリールスルホネート例えばアルキル-ベンゼンスルホネートまたは低級アルキルナフタレンスルホネート例えばブチル-ナフタレンスルホネート；スルホン化ナフタレン-ホルムアルデヒド縮合物の塩；スルホン化フェノール-ホルムアルデヒド縮合物の塩；またはより複雑なスルホネート例えばアミドスルホネート例えばオレイン酸とN-メチルタウリンとのスルホン化縮合生成物またはそのジアルキルス

ルホスクシネート例えばジオクチルスクシネートのナトリウムスルホネートを挙げることができる。非イオン性剤の例としては脂肪酸エステル、脂肪族アルコール、脂肪酸アミドまたは脂肪族アルキルまたはアルケニル置換フェノールとエチレンオキシドとの縮合生成物、多価アルコールエーテルの脂肪族エステル例えばソルビタン脂肪酸エステル、このようなエステルとエチレンオキシドとの縮合生成物例えばポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、アセチレン系グリ

コール例えば2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールまたはエトキシ化アセチレン系グリコールを挙げることができる。陽イオン性表面活性剤の例としては例えばアセテート、ナフテナートまたはオレアートとしての脂肪族モノ、ジ-またはポリアミン；酸素含有アミン例えばアミンオキシドまたはポリオキシエチレンアルキルアミン；カルボン酸とジ-またはポリアミンとの縮合により製造されるアミド結合されたアミン；または第4級アンモニウム塩を挙げることができる。

本発明の組成物は農薬の調製について本技術分野で知られているいずれかの形態例えば溶液、分散剤、水性乳液、散布剤、種子ドレッシング、燻蒸剤、燻煙剤、分散性粉剤、乳化性濃縮液または顆粒の形態をとることができる。さらにそれは直接適用に適した形態、または適用する前に適当量の水または他の希釈剤を用いて希釈を必要とする濃縮物または第1次組成物として存在することも可能である。

分散剤の場合には、その組成物は液体媒体好ましくは水中に分散した本発明化合物からなる。所望の濃度を有する分散剤を得るのに水で希釈することができる第1次組成物を消費者に供給することが好都合である場合が多い。第1次組成物は以下の形態のいずれか1つで提供され得る。それは分散剤の添加とともに水混和性溶媒中に溶解した本発明化合物からなる分散性溶液であることができる。さらに別の物は分散剤と一緒に微粉碎粉末形態の本発明化合物からなる。それを水と緊密に混合するとペーストまたはクリームが得られ、それを所望により、水中油の乳液に加えると水性油状乳液中に分散された活性成分の分散液が得られる。

乳化性濃縮物は乳化剤と一緒にして水非混和性溶媒中に溶解した本発明化合物からなり、それは水と混合すると乳液になる。

散布剤は固形の微粉化希釈剤例えばカオリンと緊密に混合した本発明化合物からなる。

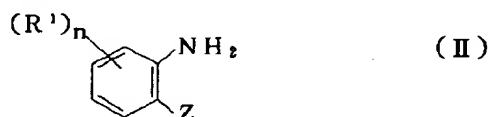
顆粒固形物は散布剤に用いられるのと同様の希釈剤と一緒にした本発明化合物からなるが、しかしその混合物は知られた方法で顆粒化されている。別法として、それはあらかじめの顆粒状希釈剤例えばフラー土、アタパルジャイトまたは石灰石グリット上に吸着または吸収された活性成分からなる。

湿潤性粉末は通常、適当な表面活性剤および不活性粉末希釈剤例えば陶土との混合物として活性成分を含有する。

別の適当な濃縮物は、特にその生成物が固形物である場合には、その化合物を水、湿潤剤および懸濁剤とともに粉碎することにより生成される流動性の懸濁液濃縮物である。

本発明の組成物中における活性成分の濃度は好ましくは1～30重量%、特に好ましくは5～30重量%である。第1次組成物中において活性成分の量は広範囲に変化することができ、例えば組成物の5～95重量%であることができる。

本発明化合物は知られた方法で、例えば式II



の化合物を式III



(式中、Qは脱離基好ましくはハロゲン特に塩素である)の化合物

と反応させて式I (ここでXはOでありそしてYは水素である)の化合物を得ることにより製造され得る。所望によりその化合物を知られた方法で変形させるとXおよび/またはYがその他の所望の値を有する他の化合物が得られ、所望により式Iの化合物を知られた方法で変形させるとR¹、R²およびZが他の値を有する化合物が得られる。

化合物IIと化合物IIIとの反応は一般的には、塩基例えば有機第3級アミンの存在下で好ましくは溶媒例えばエーテルの存在下で実施される。

式IIおよびIIIの各化合物は知られているか、または知られた方法で製造することができる。

得られた式Iの化合物を知られた方法で変形して、各基のうちの1つが他の所望の基に変形されているその他の式Iの化合物を得ることができる。

例えばエステルは知られた方法で遊離酸または塩に変換され得る。

適当な酸化剤例えばm-クロロ過安息香酸を用いてチオ基を酸化するとスルフィニル基ないしスルホニル基が得られる。

カルボニル基は例えばラウエソン試薬または五硫化リンを用いて、知られた方法で硫化することによりチオカルボニル基に変換され得る。

環A上のアルキルスルホニル基は適当なヒドロキシ化合物またはメルカプト化合物との反応で、例えばアリールオキシ基またはアリールチオ基のような適当なヌクレオフィルによって置換され得る。

以下の本発明を実施例により説明する。

単離した新規化合物の構造は元素分析および／またはその他の適当な分析により確認された。温度は℃で表されている。

実施例 1

乾燥ジクロロメタン(900ml)中に溶解した6-クロロニコチン酸(40g)の溶液にトリエチルアミン(28.4g)を加えた。混合物を氷浴中に冷却し、クロロギ酸メチル(26.8g)を滴加した。混合物を室温で一夜攪拌し、水、炭酸水素ナトリウム水溶液およびブラインで順次洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過し次いで蒸発させて6-クロロニコチン酸メチルを得た。

この生成物10gをナトリウムメタノレート(ナトリウム1.61gおよび乾燥メタノール100mlから得られた)に加えた。混合物を還流下で3時間加熱し、室温で一夜放置した、水酸化ナトリウム水溶液(水30ml中に10g)を加え、混合物を還流下で8時間加熱した。それを室温で一夜放置し、蒸発させ、残留物を水(120ml)に加えた。混合物を塩酸で酸性化してpH3にした。沈殿を濾過し、乾燥して6-

メトキシニコチン酸を得た。m.p. 175~177°。

この酸(6 g)を過剰量のチオニルクロリドとともに還流下で2時間加熱した。混合物を冷却し、蒸発させ、残留物(粗製6-メトキシニコチノイルクロリドからなる)を乾燥テトラヒドロフラン(10ml)中に溶解した。この溶液を、乾燥テトラヒドロフラン(200ml)中に溶解したアントラニル酸メチル(6.22 g)およびトリエチルアミン(7.92 g)の溶液に滴加した。混合物を室温で一夜攪拌し、蒸発させ次いで酢酸エチルで抽出した。抽出物を水洗し、乾燥し次いで蒸発させ、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製してN-(6-メトキシニコチノイル)アントラニル酸メチ

ルを得た。m.p. 121~3°。(化合物1)

同様の方法でN-(2-メチルチオ-5-ピリミジンカルボニル)アントラニル酸メチルが得られた。m.p. 166~8°。(化合物1a)

実施例 2

水浴上で冷却した、乾燥テトラヒドロフラン(25ml)中における実施例1の化合物1(1 g)の溶液に水素化ナトリウム(油中の60%溶液0.15 g)を加えた。混合物を20分間攪拌し、次いでヨウ化メチル(0.44ml)を加えた。混合物を室温で48時間攪拌し、蒸発させ次いで酢酸エチルで抽出した。抽出物を水およびブラインで順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し次いで蒸発させた。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製してメチルN-(6-メトキシニコチノイル)-N-メチルアントラニレート)を得た。m.p. 68~70°。(化合物2)

実施例 3

エタノール(20ml)中に溶解した実施例2の化合物2(0.6 g)の溶液に塩化銅(II)(0.134 g)を加えた。混合物を一夜放置し、蒸発させ、残留物を酢酸エチルで摩砕してビス-[メチルN-(6-メトキシニコチノイル)-N-メチルアントラニレート]銅(II)クロリド錯体を得た。m.p. 196~8°。(化合物3)

実施例 4

ジクロロメタン中に溶解した化合物1a(6 g)の溶液にm-クロロ過安息香

酸 (13.7 g) を攪拌しながら加えた。混合物を室温で一夜攪拌し、硫酸ナトリウムを加え、ジクロロメタンで抽出した。抽出物を後処理してN-(2-メチルスルホニル-5-ピリミジンカルボニル)アントラニル酸メチルを得た。m.p. 187~9°。(化合物4)

物4)

実施例 5

乾燥ジメチルホルムアミド (20ml) 中に溶解した2-メルカプトピリジン (0.33 g) の溶液に水素化ナトリウム (油中の60%分散液0.24 g) を加えた。混合物を室温で30分間攪拌した。乾燥ジメチルホルムアミド (20ml) 中に溶解した化合物4 (1 g) の溶液を攪拌しながら滴加した。混合物を室温で一夜攪拌した。それをメタノールで冷却した。混合物を水中に注ぎ、希塩酸で酸性にした。沈殿を集め、ジクロロメタン中に溶解し、その溶液をブラインで洗浄し、蒸発させN-[2-(2-ピリジルチオ)-5-ピリミジンカルボニル]アントラニル酸メチルを得た。m.p. 145~147°。(化合物5)

同様の方法で、塩基として水素化ナトリウムの代わりに炭酸カリウムを使用してN-[2-(4-メトキシフェノキシ)-5-ピリミジンカルボニル]アントラニル酸メチルを油状物 (化合物5a) として得た。

実施例 6

化合物1を等モル量の水酸化ナトリウム水溶液とともに加熱してN-(6-メトキシニコチノイル)アントラニル酸を得た。m.p. 224~3°。(化合物6)

次にこの化合物をさらに別の水酸化ナトリウムで処理してN-(6-メトキシニコチノイル)アントラニル酸ナトリウムを得た。m.p. >250°。(化合物6)

実施例 7

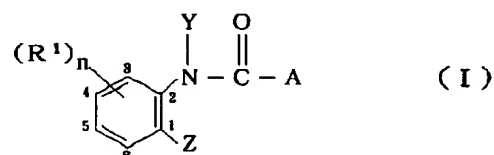
乾燥テトラヒドロフラン (100ml) 中に溶解した化合物1 (3 g) の溶液にラウエソン試薬 (2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3

ージチア-2,4-ジホスフェタン2,4-ジスルフィド; 5.09 g) を加えた。混合物を窒素下で20時間攪拌した。さらにラウエソン試薬 (2.6 g) を加え、混合物を還

流下で13時間加熱し、蒸発させ、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製してN-(6-メトキシ-3-ピリジンチオカルボニル)アントラニル酸メチルを得た。m.p. 133~4°。(化合物7)

実施例 8

前記実施例に開示された方法の1種と同様の手法で下記の式Iの化合物が得られた。



化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
8	—	COOMe	H	6-EtO-3-ピリジル	150-2
9	—	COOEt	H	6-MeO-3-ピリジル	129-30
10	—	COOEt	Me	6-MeO-3-ピリジル	91-2
11	—	COOMe	-CH ₂ CN	6-MeO-3-ピリジル	油状物
12	—	COOMe	-COOMe	6-MeO-3-ピリジル	ガム状物
13	3-Me	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	111-2
14	5-Cl	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	172-3
15	4,5-(MeO) ₂	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	173-5
16	—	COOベンジル	Me	6-MeO-3-ピリジル	110-3
17	5-Cl	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	89-91
18	4,5-(MeO) ₂	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	147-50
19	5-MeS	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	135-7

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
20	5-MeS	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	78-80
21	—	CN	H	6-MeO-3-ピリジル	163-6
22	—	CN	Me	6-MeO-3-ピリジル	90.5-3
23	—	COMe	H	6-MeO-3-ピリジル	131.5-4
24	—	NO ₂	H	6-MeO-3-ピリジル	125-7
25	—	COOMe	H	5-MeO-2-ピラジニル	169-70
26	6-Me	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	102.5-5
27	—	COOMe	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	165-6
28	—	COOMe	Me	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	110-2
29	6-Me	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	117.5-8.5
30	—	COOPr ⁱ	H	6-MeO-3-ピリジル	107-9
31	—	COOMe	H	6-MeS-3-ピリジル	102.5-5
32	—	COOMe	Me	6-EtO-3-ピリジル	油状物
33	—	COOMe	H	4,6-(MeO) ₂ -5-ピリ ミジニル	125-7
34	—	COOMe	H	5,6-(MeO) ₂ -2-ピラ ジニル	156-9
35	—	COOMe	Me	3-ピリジル	86-8
36	—	SO ₂ Me	H	6-MeO-3-ピリジル	148.5-50.5
37	—	SOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	111-3
38	4-NO ₂	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	110-2
39	—	COOH	2-F-ベン ジル	6-MeO-3-ピリジル	195-7
40	4-MeOCO	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	109-12

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
41	—	CONH-OMe	H	6-MeO-3-ピリジル	152-3
42	—	COOMe	H	5-(3-チエニル)-3- ピリジル	149-50
43	—	COOMe	Me	6-NH ₂ -3-ピリジル	119-22
44	—	COOMe	H	6-Pr 0-3-ピリジル	15-7
45	—	テトラゾール -5-イル	Me	6-MeO-3-ピリジル	198-200
46	—	SO ₂ Me	Me	6-MeO-3-ピリジル	100-2
47	—	COOMe	H	6-MeCOO-3-ピリジル	109-12
48	3-Cl	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	106-10
49	—	COOMe	H	4-Cl-2-ピリジル	158-60
50	—	COOPr	H	6-MeO-3-ピリジル	107-9
51	—	COOBu	H	6-MeO-3-ピリジル	57-60
52	—	COOPr	Me	6-MeO-3-ピリジル	1.5-4
53	—	COOBu	Me	6-MeO-3-ピリジル	72-6
54	3-Cl	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	4-7
55	—	CON-OMe Me	Me	6-MeO-3-ピリジル	147-50
56	—	CHO	H	6-MeO-3-ピリジル	117-20
57	—	COO-アリル	H	6-MeO-3-ピリジル	98-9.5
58	4-Cl	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	98-100
59	—	COOMe	-CH ₂ C≡CH	6-MeO-3-ピリジル	84.5-87
60	—	C=N-NHMe Me	H	6-MeO-3-ピリジル	124-34

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
61	—	$\begin{array}{c} \text{C=N-OMe} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	H	6-MeO-3-ピリジル	115-6
62	4-F	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	125-6
63	—	COONH ₄	H	6-MeO-3-ピリジル	250-2
64	5,6-ペンゾ	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	157-61
65	4-CF ₃	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	139-42
66	—	COOMe	4-CF ₃ -ベンジル	6-MeO-3-ピリジル	111-3
67	—	$\begin{array}{c} \text{CON-OMe} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	H	6-MeO-3-ピリジル	102-4
68	—	COOMe	H	6-MeNH-3-ピリジル	187-89
69	—	COOMe	2-Me-ベンジル	6-MeO-3-ピリジル	112-4
70	—	COOMe	4-MeO-ベンジル	6-MeO-3-ピリジル	119-21
71	—	$\begin{array}{c} \text{CONH} \\ \\ \text{CH}_2\text{Ph} \end{array}$	H	6-MeO-3-ピリジル	165-7
72	—	COOMe	Me	2-ピリジル	80-2
73	—	COOMe	H	2-MeO-4-ピリジル	132-5
74	—	COOMe	H	5,6-Cl ₂ -3-ピリジル	161-2
75	—	COO ⁻ N ⁺ Bu ₄	H	6-MeO-3-ピリジル	250-2
76	—	COOMe	H	2-Cl-3-ピリジル	120-1
77	—	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	78-81
78	—	CHO	Me	6-MeO-3-ピリジル	83-4
79	—	CH=N-OH	H	6-MeO-3-ピリジル	145-6

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
80	—	$\begin{array}{c} \text{C=N-NMe}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array}$	H	6-MeO-3-ピリジル	87-9
81	—	I	H	6-MeO-3-ピリジル	140-2
82	—	COOMe	H	2-MeS-3-ピリジル	117-9
83	—	COOMe	H	5-Br-6-MeO-3-ピリ ジル	164-5
84	—	COOMe	Me	5-Br-6-MeO-3-ピリ ジル	112-4
85	—	COOMe	H	5-MeO-2-ピリジル	141-3
86	—	COOMe	H	6-Me-3-ピリジル	125-6
87	5-Me	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	139-40
88	—	COOC ₆ H ₁₁	H	6-MeO-3-ピリジル	49-52
89	—	COOCH ₂ -COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	125-7
90	—	COOCH ₂ -C≡CH	H	6-MeO-3-ピリジル	129-32
91	—	COOBu	H	6-MeO-3-ピリジル	81-3
92	—	COOMe	H	5-Ph-6-MeO-3-ピリ ジル	159-61
93	—	COOMe	-CH ₂ COOMe	6-MeO-3-ピリジル	油状物
94	—	COOベンジル	H	2-MeO-3-ピリジル	79-80
95	—	CONHMe	H	6-MeO-3-ピリジル	162-4
96	—	$\begin{array}{c} \text{C=N-OMe} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	Me	6-MeO-3-ピリジル	油状物
97	—	Ph	H	6-MeO-3-ピリジル	107-9

化合物	(R')	Z	Y	A	m. p. (°)
98	—	5-(4-Cl-Ph)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル	H	6-MeO-3-ピリジル	193-7
99	—	シクロヘキシル $\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_2$ シクロヘキシル	H	6-MeO-3-ピリジル	203-5
100	4-F, 5-Me	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	ガラス状物
101	—	2-フリル	H	6-MeO-3-ピリジル	112-7
102	—	$\text{COOCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	H	6-MeO-3-ピリジル	155-8
103	—	COOMe	Me	2-MeO-3-ピリジル	油状物
104	5-F	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	125-6
105	—	COOMe	アリル	6-MeO-3-ピリジル	油状物
106	—	COOMe	アセチル	6-MeO-3-ピリジル	油状物
107	—	COOMe	ベンゾイル	6-MeO-3-ピリジル	117-8
108	—	COOMe	3,4-MeO ₂ -Ph-CH ₂ CH ₂ -	6-MeO-3-ピリジル	116-8
109	—	COOMe	H	5-MeO-3-ピリジル	117-9
110	—	COOMe	-CH ₂ Ph	5-Cl-6-MeO-3-ピリジル	126-8
111	—	COOMe	Me	5,6-Cl ₂ -3-ピリジル	103-4
112	—	COOMe	H	5-Cl-6-MeS-3-ピリジル	167-9
113	—	COOMe	H	5-Br-3-ピリジル	122-3

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
114	—	5-(4-Cl-Ph)- 1, 3, 4-オキサ ジアゾール-2 -イル	Me	6-MeO-3-ピリジル	188-91
115	—	COOMe	Me	4, 6-(MeO) ₂ -2-ピリ ミジニル	111-3
116	4-Me	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	116-9
117	—	COOMe	Me	5-MeO-2-ピリジル	82-4
118	—	SO ₂ NHMe	H	6-MeO-3-ピリジル	固形物
119	5-Me	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	160-2
120	—	COOMe	Me	5-MeO-3-ピリジル	60-2
121	6-Cl	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	160-2
122	—	COOMe	H	5, 6-(MeO) ₂ -3-ピリ ジル	155-7
123	—	5-(4-Cl-Ph)- 1, 3, 4-チアジ アゾール-2- イル	H	6-MeO-3-ピリジル	215-7
124	—	CONH COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	140-2
125	4-Cl	COOMe	H	2-(MeSO ₂)-5-ピリ ミジニル	183-5
126	5-NO ₂	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	197-9
127	3, 5-Me ₂	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	131-3
128	—	COOMe	SO ₂ Me	6-MeO-3-ピリジル	125-8
129	—	COOMe	H	4-MeO-2-MeSO ₂ -5- ピリミジニル	187-90
130	—	1-ピロリル	H	6-MeO-3-ピリジル	113-6

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
131	4-Cl	COOMe	H	2-MeO-5-ピリミジ ニル	175-7
132	6-F	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	177-9
133	4-MeO	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	164-5
134	—	COOMe	-CH(Me)Ph	6-MeO-3-ピリジル	132-3
135	—	COOMe	Me	5, 6-(MeO) ₂ -3-ピリ ジル	110-2
136	—	COCH ₂ OMe	H	6-MeO-3-ピリジル	110-2
137	—	CONH ₂	H	6-MeO-3-ピリジル	224-8
138	—	COOMe	H	4-Cl-6-[N-(2- MeOCO-Ph)NHCO]- 2-ピリジル	210-2
139	—	COOMe	H	4-MeO-6-[N-(2-MeO -CO-Ph)NHCO]-2-ピ リジル	195-9
140	—	COOMe	H	6-[N-(2-MeOCO-Ph)- NHCO]-3-ピリジル	198-200
141	—	COOMe	H	6-CF ₃ CH ₂ O-3-ピリ ジル	173-4
142	—	COOMe	H	2, 5-(MeO) ₂ -6-[N-(2 -MeOCO-Ph)NHCO]-3- ピリジル	195-9
143	—	COOMe	H	4, 6-(EtO) ₂ -2-ピリ ジル	115-6
144	—	CONEt ₂	H	6-MeO-3-ピリジル	油状物
145	—	CONHNH ₂	H	6-MeO-3-ピリジル	188-9
146	—	CONH-N=CM ₂	H	6-MeO-3-ピリジル	174-7
147	—	COOMe	2-Me-ベン ンジル	2-MeO-3-ピリジル	101-3

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
148	5-NH ₂	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	171-3
149	—	COOMe	H	6-(2,3,4-Cl ₃ -1- ピロリル)-3-ピリ ジル	183
150	—	$\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{O} \end{array}$	H	6-MeO-3-ピリジル	113-5
151	—	2-ベンズイミ ダゾリル	H	6-MeO-3-ピリジル	272-5
152	—	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{O} \end{array}$	H	6-MeO-3-ピリジル	141-3
153	—	CONHNH-COMe	H	6-MeO-3-ピリジル	193-7
154	—	COO-アリル	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	113-5
155	—	COOCH ₂ -C≡CH	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	163-5
156	3-F	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	107-9
157	5-OH	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	203-5
158	5-I	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	154-6
159	5-MeOCO	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	155-6
160	5-MeCONH	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	253-6
161	—	COOMe	-CH(Me) -COOMe	6-MeO-3-ピリジル	134-5
162	—	COOMe	2-Me-ベ ンジル	5-Cl-6-MeO-3- ピリジル	油状物

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
163	—	COOEt	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	136-8
164	—	COOH	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	247-50
165	5-MeSO ₂ NH	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	184-5
166	—	COOMe	H	5-シアノ-3-ピリ ジル	190-2
167	—	COOMe	H	6-ホルミル-3-ピリ ジル	153-7
168	—	CONH-(4-Cl-Ph)	H	6-MeO-3-ピリジル	188-90
169	—	COOMe	H	5-Br-2-MeO-3-ピリ ジル	180-2
170	4-Cl	COOMe	Me	2-MeO-5-ピリミジ ニル	86-8
171	—	COOMe	H	2-Cl-4-ピリジル	108-10
172	—	COOMe	H	2-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	144-5
173	—	COOMe	H	6-(2,3,4,5-Cl ₄ -1- ピロリル)-3-ピリ ジル	289
174	—	COONa	H	6-Cl-3-ピリジル	300
175	—	COOMe	H	6-MeOCH ₂ -3-ピリジ ル	117-8
176	—	COOMe	H	5-シアノ-6-MeO-3- ピリジル	247-50
177	—	5-Me-1,3,4-チ アジアゾール- 2-イル	H	6-MeO-3-ピリジル	143-5
178	—	COOMe	H	5-シアノ-6-Me ₂ N- 3-ピリジル	190-2

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
179	—	COOMe	H	5-MeSO ₂ -0-3-ピリジ ル	149-51
180	—	COOMe	H	6-(2,3,5-Cl ₃ -1-ピ ロリル)-3-ピリジ ル	134-5
181	—	COOMe	H	6-MeOCO-3-ピリジ ル	141
182	—	COOMe	H	5-PhCH ₂ -0-3-ピリジ ル	123-31
183	—	COOMe	H	5-MeS-3-ピリジ ル	122-3
184	—	COOMe	H	5-MeOCO-2-ピリジ ル	187-8
185	—	COOMe	H	2,6-(MeO) ₂ -3-ピリ ジ ル	141-3
186	—	COOMe	H	5-MeSO ₂ -3-ピリジ ル	168-70
187	—	COOMe	H	5-MeSO-3-ピリジ ル	130-2
188	—	COOMe	Me	5-MeS-3-ピリジ ル	油状物
189	—	COOMe	H	5-(N≡C-CH ₂ O)-3- ピリジ ル	固形物
190	—	COOMe	Me	5-MeSO ₂ -3-ピリジ ル	109-11
191	—	COOMe	H	5-ClCH ₂ S-3-ピリジ ル	112-4
192	—	COOH	H	6-Cl-3-ピリジ ル	240
193	—	COOMe	H	5-MeOCO-3-ピリジ ル	147-8
194	—	COOMe	H	6-[N-(2-MeOCO-Ph)- NHCO]-3-ピリジ ル	195-9
195	—	COOMe	H	5-Me-3-ピリジ ル	116-7
196	—	COOMe	H	6-MeO-5-NO ₂ -3- ピリジ ル	150-1

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
197	—	COOMe	H	6-Ph0-3-ピリジル	97-8
198	—	COOMe	H	5,6-(MeS) ₂ -3-ピリ ジル	157-8
199	—	-CO-COOMe	H	6-Me0-3-ピリジル	133-6
200	—	COOMe	Me	2,6-(MeO) ₂ -3-ピリ ジル	103-5
201	—	COOMe	Me	5-MeOCO-3-ピリジル	油状物
202	—	COOMe	Me	5-Me-3-ピリジル	114-5
203	—	COOH	H	5-HOCO-3-ピリジル	275
204	—	COOMe	H	5-アセチル-6-Me-3- ピリジル	144-5
205	—	COOMe	H	5-Ph-3-ピリジル	124-5
206	—	COOMe	Me	6-Ph0-3-ピリジル	114-5
207	—	COOMe	H	5-(N-(2-MeOCO-Ph)- NHCO)-3-ピリジル チオ	180-2
208	—	COOMe	H	5-PhCH ₂ S-3-ピリジル	104-6
209	—	COOMe	Me	5-Me0-2-ピラジニル	81-3
210	4-F	COOMe	Me	6-Me0-3-ピリジル	102-4
211	—	COOMe	Et	6-Me0-3-ピリジル	53-5
212	—	COOMe	H	2-Me0-5-ピリミジニ ル	164-5
213	—	COOMe	Me	2-Me0-5-ピリミジニ ル	128-30
214	—	COOMe	H	4,6-(MeO) ₂ -2-PhCH ₂ O -5-ピリミジニル	127-9
215	—	COOMe	H	2-Cl-4CF ₃ -5-ピリミ ジニル	139-40

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
216	—	COOMe	H	2-Me ₂ N-4CF ₃ -5-ピリミジニル	133-6
217	—	COOMe	H	2-MeO-4CF ₃ -5-ピリミジニル	139-40
218	—	COOMe	H	6-Cl-5-MeO-2-ピラジニル	168-71
219	—	COOMe	H	5-Br-2-Me-4-ピリミジニル	165-6
220	—	COOMe	H	2, 4, 6-(MeO) ₃ -5-ピリミジニル	153-5
221	—	COOMe	Me	6-Cl-3-ピリジニル	84-6
222	—	COOMe	H	2-Cl-4-ピリミジニル	159-61
223	—	COOMe	H	5-Me-2-ピラジニル	158-60. 5
224	—	COOMe	H	2-MeO-4-ピリミジニル	135-6
225	—	COOPr	H	2-MeSO ₂ -5-ピリミジニル	129-31
226	—	COOPr	H	2-MeSO-5-ピリミジニル	116-8
227	—	COOPr	H	2-MeO-5-ピリミジニル	104-5
228	—	COOEt	H	2-EtO-5-ピリミジニル	134-5
229	—	COOH	H	2-EtO-5-ピリミジニル	150-62
230	—	COOMe	H	2-Me-5-ピリミジニル	141-3
231	—	COOMe	H	5-ピリミジニル	158-61
232	—	COOMe	Me	2-Me-5-ピリミジニル	88-90

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
233	—	COOMe	H	2-Cl-5-ピリミジニル	159-61
234	—	COOMe	H	2-Br-5-ピリミジニル	177-8
235	—	COOMe	H	2-PhCH ₂ NH-5- ピリミジニル	192-4
236	—	COOMe	H	2-ホルホリノ-5- ピリミジニル	222-3
237	—	COOMe	H	5-Br-2-MeS-4- ピリミジニル	192-4
238	—	COOMe	H	5-Br-2-MeO-4- ピリミジニル	178-80
239	—	COOMe	H	2-MeOCOCH ₂ NH-5- ピリミジニル	194-7
240	—	COOMe	H	2,6-Cl ₂ -4- ピリミジニル	170-5
241	—	COOMe	H	2-CF ₃ -5-ピリミジニル	143-5
242	—	COOMe	H	2-Ph-5-ピリミジニル	151-5
243	—	COOMe	H	2,6-(MeO) ₂ -4- ピリミジニル	167-9
244	—	COOMe	Me	2-Ph-5-ピリミジニル	ガム状物
245	—	COOMe	H	2,6-Cl ₂ -5-ピリミジ ニル	135-7
246	—	COOMe	H	2-NC-5-ピリミジニル	186-8
247	—	COOMe	H	4,5-(MeO) ₂ -2- ピリミジニル	182-3
248	—	COOMe	H	4,6-(MeO) ₂ -2- ピリミジニル	163-4
249	—	COOMe	H	2-MeONH-5- ピリミジニル	194-6

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
250	—	COOMe	H	2-MeNH-5-ピリミジ ニル	230-1
251	—	COOMe	H	2-Cℓ-4-(2-MeOCO- PhNH)-5-ピリミジニル	190-2
252	—	COOMe	H	5-Cℓ-6-Me-2-ピラジ ニル	136-41
253	—	COOMe	H	5-MeO-6-Me-2- ピラジニル	166-9
254	—	COOMe	H	2-(N-メトキシ-N-メ トキシカルボニルア ミノ)-5-ピリミジニル	151-2
255	—	COOMe	H	2-シクロプロピル 5-ピリミジニル	112-4
256	3-MeOCO	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	111-4
257	—	COOMe	H	2-MeS-5-ピリミジニル	160-2
258	—	COOMe	H	5,6-Cℓ ₂ -2-ピラジニル	143-8
259	—	COOMe	H	5-(2-チエニル)-3- ピリジル	148-9
260	—	COOMe	H	5-(4-CF ₃ -Ph)-3- ピリジル	155-6
261	—	COOMe	H	5-(CℓSO ₂)-3-ピリジル	144-5
262	—	COOMe	H	5-(Cℓ ₂ CHS)-3-ピリジル	120-2
263	—	COOMe	H	5-(NH ₂ SO ₂)-3-ピリジル	185-7
264	—	COOMe	H	5-Br-6-Cℓ-3-ピリジル	157-9
265	—	COOMe	Me	5-NO ₂ -6-MeO-3- ピリジル	98-100
266	—	COOMe	H	2-(1-イミダゾリル)- 5-ピリミジニル	193-5

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
267	—	COOMe	H	4-MeO-2-MeS-5- ピリミジニル	140-2
268	—	COOMe	Me	2,6-(MeO) ₂ -4-ピリ ミジニル	101-3
269	—	COOH	3,4-(MeO) ₂ - ベンジル	6-MeO-3-ピリジル	123-4
270	—	COOMe	H	5-(Me ₂ NSO ₂)-3-ピリ ジル	169-70
271	—	COOMe	H	5-Br-6-MeO-3-ピリ ジル	169-70
272	—	COOMe	H	5-Br-6-MeSO ₂ -3-ピ リジル	223-5
273	—	COOMe	H	5-Br-6-MeSO-3-ピリ ジル	160-2
274	—	COOC ₅ H ₁₁	H	2-MeO-3-ピリジル	47-8
275	—	COO-アリル	H	2-MeO-3-ピリジル	80-1
276	—	COOMe	2-Me-ベン ジル	6-(2-Me-ベンジル)-3- ピリジル	油状物
277	—	COOMe	H	2-Cl-4-キノリニル	163-4
278	—	COOMe	-CH ₂ Ph	6-MeO-3-ピリジル	101-2
279	4,5-MeO ₂	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	152-4
280	—	COOMe	H	5-NH ₂ -6-MeO-3-ピリ ジル	202-3
281	—	COOMe	Me	2,4-(MeO) ₂ -5-ピリ ミジニル	78-81
282	—	COOMe	2-MeO-ベン ジル	2-MeO-5-ピリミジニル	ガム状物
283	—	COOMe	H	4-Me-2-MeS-5-ピリミ ジニル	78-81

化合物	(R ¹)	Z	Y	A	m. p. (°)
284	—	COOMe	H	2-(3-ピリジルオキシ)-5-ピリミジニル	124-6
285	—	COOMe	H	2-F-3-ピリジル	130-1
286	—	COOMe	2-Me-ベンジル	5,6-(MeO) ₂ -3-ピリジル	油状物
287	—	COOMe	H	5,6-メチレンジオキシ-3-ピリジル	168-79
288	—	COOMe	H	5-I-6-MeO-ピリジル	173-5
289	3,4-Me ₂	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	126-7
290	4-Cl	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	128-30

下記の化合物もまた製造された。

- a) エチル N-(6-メトキシ-3-ピリジンチオカルボニル) アントラニレート、油状物 (化合物 291)
- b) メチル N-(5,6-ジメトキシ-3-ピリジンチオカルボニル) -アントラニレート、m.p. 154~5° (化合物 292)。
- c) メチル N-(2-メトキシ-5-ピリミジンチオカルボニル) -アントラニレート、m.p. 135~7° (化合物 293)、および
- d) イソブチル N-(6-メトキシ-3-ピリジンチオカルボニル) -アントラニレート、油状物 (化合物 294)。

試験例

化合物を 1 種以上の

Phytophthora infestans: トマトの葉枯れ病

Plasmopara viticola: ブドウのベト病

Erysiphe graminis: 大麦のウドンコ病

Pyricularia oryzae: イネの枯れ病

Pellicularia sasakii: イネ葉鞘の枯れ病

Botrytis cinerea: 灰色カビ病

Venturia inaequalis: リンゴの赤カビ病

Leptosphaeria nodorum: イネ科植物の顕苞のできもの

に対する活性について評価した。

湿潤剤を含有する、所望濃度の各化合物の水性の溶液または分散液を供試植物の茎基部に適宜、噴霧または浸漬により適用した。次に植物または植物の部分に適当な試験病原体を接種し、植物の生長および病気の発現を維持するのに適した調整された環境条件の下に保持した。適当な時間の経過後に、その植物の患部の感染度を肉眼で評価した。各化合物が500ppm(w/v)またはそれ以下の濃度でその病気を50%以上制御した場合、それらは活性であるとみなした。

化合物の30、36、43、47、58、112、115、180、242および286は*Phytophthora infestans*に対して活性を示し；

化合物の9、30、36、40、42、57、58、59、62、64、67~70、76、77、82、83、96、112、115、127、129、130、132、138、139、161、163、166、181、186、200~204、210、213、234、248、249、261、267、266、268、271および277は*Plasmopara viticola*に対して活性を示し；

化合物の1~3、9~12、20、23、25、27~29、32、33、34、38、39、41、46、50、52、62、66、70、73、83、84、90、91、104~108、110、113、115、121~123、132、135、145、154、155、163、176、177、196、200、208、209、210~213、218、228、239、243、249、250、252~4、258、265、268、271~3、275、276、278およ

び286は*Erysiphe graminis*に対して活性を示し；

化合物の1、1a、2、6a、48、49、54~56、65、68、72、74、75、126、129、145、146、169、171、197、230、232、249および277は*Pyricularia oryzae*に対して活性を示し；

化合物の14、44、49、62、114、115、152、211、215、216および278は*Pellicularia sasakii*に対して活性を示し；

化合物の48、51、52、53、61、63、121、129、195、228および251は*Botrytis cinerea*に対して活性を示し；

化合物の1、8、12、17、45、63、86、104、112、119、146、149、150、151、187、189、204、211、219、224、239、244、245、248および250は*Venturia inaequalis*に対して活性を示し；そして

化合物の24、35、60、61、71、204、216、220および249は*Leptosphaeria nodorum*に対して活性を示した。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年4月19日

【補正内容】

明細書

発明の名称

抗真菌化合物

発明の分野

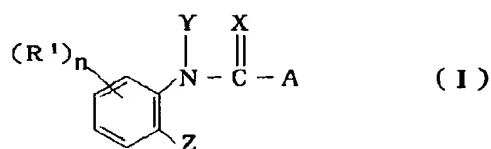
本発明は抗真菌剤として有用な新規アントラニル酸誘導体に関する。

従来技術

ドイツ国特許第2417216号には抗真菌剤として特に、そのピリジンが塩素により置換され、そのフェニルがカルボキシにより置換され得るN-フェニルカルバモイルピリジン化合物が開示されている。J. Agric. Biol. Chem. 44(9), 2143, 1980にはある種のN-ベンゾイルアントラニレートが抗真菌剤として開示されている。類似の化合物が英国特許第1,563,664号および特開昭53-130655号に開示されている。本発明者等はある種の新規アントラニル酸誘導体もまた価値ある抗真菌活性を有し、かつまた上記刊行物に開示された化合物以上の利点を有するというものを見いだした。

発明の開示

本発明によれば、式 I



〔式中、XはOまたはSであり；

Aは少なくとも1個の窒素原子を含有し、場合により1個以上の基 R^2 で置換されている6員のヘテロアリアル基であり；

R^1 はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、

アルキニル、 $\text{Y}-\text{X}$ またはアミノ（これらの各々は場合により置換されている）

、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アシル、アシルオキシ、場合により置換された複素環基または場合により置換されたフェニルであり；またはそれらが結合している炭素原子と一緒にになった2個の隣接基は場合により置換されたベンゾ環を形成することができる；

R^2 は R^1 と同じ意味を有するか、またはそれらが結合している炭素原子と一緒にになった2個の隣接基は場合により置換された複素環式環を形成することができる；

Y はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニルまたはアルキニル（これらの各々は場合により置換されている）、水素またはアシルであり；

Y^2 は Y と同じ意味を有するか、または場合により置換されたフェニルもしくは場合により置換された複素環基であり；

Z は $C(=X^1)-X^2-R^3$ 、シアノ、場合により置換された複素環基、 $-C(R^5)=N-OR^6$ または $-C(R^5)=N-NR^6R^7$ であり；

R^3 はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）、水素または無機もしくは有機の陽イオン基であり；

X^1 および X^2 は同一または異なっているいてもよく、O または S であり；

R^5 、 R^6 および R^7 は同一または異なっているいてもよく、アルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）

または水素であり、または R^6 および R^7 はそれらが結合している原子と一緒になって環を形成することができる；そして

n は 0 ~ 4 である]

で表される化合物、金属塩によるその錯体並びに酸である該化合物の塩基との塩および塩基である該化合物の酸との塩〔但し、Y が水素でありそして

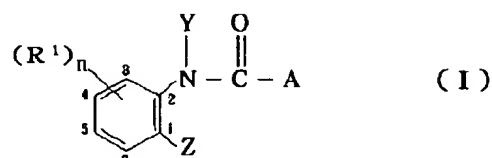
i) Z がカルボキシ、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルである場合には、環 A は非置換のピリジルまたはピラジニルではなく；そして

ii) Z がカルボキシでありそして n が 0 である場合には、A は 2-クロロ-3-ピリジル、6-(2-ジエチルアミノエトキシ)-3-ピリジルまたは 2-ピ

リジル基ではない] が提供される。

実施例 8

前記実施例に開示された方法の1種と同様の手法で下記の式Iの化合物が得られた。



化合物	(R¹) _n	Z	Y	A	m. p. (°)
8	—	COOMe	H	6-EtO-3-ピリジル	150-2
9	—	COOEt	H	6-MeO-3-ピリジル	129-30
10	—	COOEt	Me	6-MeO-3-ピリジル	91-2
11	—	COOMe	-CH ₂ CN	6-MeO-3-ピリジル	油状物
12	—	COOMe	-COOMe	6-MeO-3-ピリジル	ガム状物
13	3-Me	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	111-2
14	5-Cl	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	172-3
15	4,5-(MeO) ₂	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	173-5
16	—	COOベンジル	Me	6-MeO-3-ピリジル	110-3
17	5-Cl	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	89-91
18	4,5-(MeO) ₂	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	147-50
19	5-MeS	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	135-7
20	5-MeS	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	78-80
21	—	CN	H	6-MeO-3-ピリジル	163-6
22	—	CN	Me	6-MeO-3-ピリジル	90.5-3
23	—	COOMe	H	5-MeO-2-ピラジニル	169-70
24	6-Me	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	102.5-5
25	—	COOMe	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	165-6

化合物	(R ¹) _n	Z	Y	A	m. p. (°)
26	—	COOMe	Me	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	110-2
27	6-Me	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	117.5-8.5
28	—	COOPr ₁	H	6-MeO-3-ピリジル	107-9
29	—	COOMe	H	6-MeS-3-ピリジル	102.5-5
30	—	COOMe	Me	6-EtO-3-ピリジル	油状物
31	—	COOMe	H	4,6-(MeO) ₂ -5-ピリ ミジニル	125-7
32	—	COOMe	H	5,6-(MeO) ₂ -2-ピラ ジニル	156-9
33	—	COOMe	Me	3-ピリジル	86-8
34	4-NO ₂	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	110-2
35	—	COOH	2-F-ペ ンジル	6-MeO-3-ピリジル	195-7
36	4-MeOCO	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	109-12
37	—	COOMe	H	5-(3-チエニル)-3- ピリジル	149-50
38	—	COOMe	Me	6-NH ₂ -3-ピリジル	119-22
39	—	COOMe	H	6-Pr ¹ O-3-ピリジル	15-7
40	—	テトラゾール -5-イル	Me	6-MeO-3-ピリジル	198-200
41	—	COOMe	H	6-MeCOO-3-ピリジル	109-12
42	3-Cl	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	106-10
43	—	COOMe	H	4-Cl-2-ピリジル	158-60
44	—	COOPr	H	6-MeO-3-ピリジル	107-9
45	—	COOBu	H	6-MeO-3-ピリジル	57-60
46	—	COOPr	Me	6-MeO-3-ピリジル	81.5-4
47	—	COOBu	Me	6-MeO-3-ピリジル	72-6

化合物	(R') _n	Z	Y	A	m. p. (°)
48	3-Cl	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	84-7
49	—	COO-アリル	H	6-MeO-3-ピリジル	98-9.5
50	4-Cl	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	98-100
51	—	COOMe	-CH ₂ C=CH	6-MeO-3-ピリジル	84.5-87
52	—	C=N-NHMe Me	H	6-MeO-3-ピリジル	124-34
53	—	C=N-NHMe Me	H	6-MeO-3-ピリジル	115-6
54	4-F	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	125-6
55	—	COONH ₄	H	6-MeO-3-ピリジル	250-2
56	5,6-ベンゾ	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	157-61
57	4-CF ₃	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	139-42
58	—	COOMe	4-CF ₃ -ベンジル	6-MeO-3-ピリジル	111-3
59	—	COOMe	H	6-MeNH-3-ピリジル	187-89
60	—	COOMe	2-Me-ベンジル	6-MeO-3-ピリジル	112-4
61	—	COOMe	4-MeO-ベンジル	6-MeO-3-ピリジル	119-21
62	—	COOMe	Me	2-ピリジル	80-2
63	—	COOMe	H	2-MeO-4-ピリジル	132-5
64	—	COOMe	H	5,6-ジクロロ-3-ピリジル	161-2
65	—	COO ⁻ N ⁺ Bu ₄	H	6-MeO-3-ピリジル	250-2
66	—	COOMe	H	2-Cl-3-ピリジル	120-1
67	—	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	78-81
68	—	CH=N-OH	H	6-MeO-3-ピリジル	145-6

化合物	$(R^1)_n$	Z	Y	A	m. p. (°)
69	—	$\begin{array}{c} \text{C=N-NMe}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array}$	H	6-MeO-3-ピリジル	87-9
70	—	COOMe	H	2-MeS-3-ピリジル	117-9
71	—	COOMe	H	5-Br-6-MeO-3-ピリ ジル	164-5
72	—	COOMe	Me	5-Br-6-MeO-3-ピリ ジル	112-4
73	—	COOMe	H	5-MeO-2-ピリジル	141-3
74	—	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	125-6
75	5-Me	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	139-40
76	—	COOC ₅ H ₁₁	H	6-MeO-3-ピリジル	49-52
77	—	COOCH ₂ -COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	125-7
78	—	COOCH ₂ -C≡CH	H	6-MeO-3-ピリジル	129-32
79	—	COOBu ⁱ	H	6-MeO-3-ピリジル	81-3
80	—	COOMe	H	5-Ph-6-MeO-3-ピリ ジル	159-61
81	—	COOMe	-CH ₂ COOMe	6-MeO-3-ピリジル	油状物
82	—	COOベンジル	H	2-MeO-3-ピリジル	79-80
83	—	$\begin{array}{c} \text{C=N-OMe} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	Me	6-MeO-3-ピリジル	油状物
84	—	5-(4-Cl-Ph)- 1,3,4-オキサ ジアゾール- 2-イル	H	6-MeO-3-ピリジル	193-7
85	—	$\begin{array}{c} \text{シクロヘキシル} \\ \\ \text{COO-N}^+\text{H}_2 \\ \\ \text{シクロヘキシル} \end{array}$	H	6-MeO-3-ピリジル	203-5
86	4-F, 5-Me	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	ガラス状物

化合物	(R') _n	Z	Y	A	m. p. (°)
87	—	2-フリル	H	6-MeO-3-ピリジル	112-7
88	—	COOCH ₂ -CH ₂ Cl	H	6-MeO-3-ピリジル	155-8
89	—	COOMe	Me	2-MeO-3-ピリジル	油状物
90	5-F	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	125-6
91	—	COOMe	アリル	6-MeO-3-ピリジル	油状物
92	—	COOMe	アセチル	6-MeO-3-ピリジル	油状物
93	—	COOMe	ベンゾイル	6-MeO-3-ピリジル	117-8
94	—	COOMe	3,4-MeO ₂ - Ph-CH ₂ CH ₂ -	6-MeO-3-ピリジル	116-8
95	—	COOMe	H	5-MeO-3-ピリジル	117-9
96	—	COOMe	-CH ₂ Ph	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	126-8
97	—	COOMe	Me	5,6-Cl ₂ -3-ピリジル	103-4
98	—	COOMe	H	5-Cl-6-MeS-3-ピリ ジル	167-9
99	—	COOMe	H	5-Br-3-ピリジル	122-3
100	—	5-(4-Cl-Ph)- 1,3,4-オキサ ジアゾール- 2-イル	Me	6-MeO-3-ピリジル	188-91
101	—	COOMe	Me	4,6-(MeO) ₂ -2-ピリ ミジニル	111-3
102	4-Me	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	116-9
103	—	COOMe	Me	5-MeO-2-ピリジル	82-4
104	5-Me	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	160-2
105	—	COOMe	Me	5-MeO-3-ピリジル	60-2
106	6-Cl	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	160-2
107	—	COOMe	H	5,6-(MeO) ₂ -3-ピリ ジル	155-7

化合物	(R ¹) _n	Z	Y	A	m. p. (°)
108	—	5-(4-Cℓ-Ph)- 1,3,4-チアジ アゾール-2- イル	H	6-MeO-3-ピリジル	215-7
109	4-Cℓ	COOMe	H	2-(MeSO ₂)-5-ピリ ミジニル	183-5
110	5-NO ₂	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	197-9
111	3,5-Me ₂	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	131-3
112	—	COOMe	SO ₂ Me	6-MeO-3-ピリジル	125-8
113	—	COOMe	H	4-MeO-2-MeSO ₂ -5- ピリミジニル	187-90
114	—	1-ピロリル	H	6-MeO-3-ピリジル	113-6
115	4-Cℓ	COOMe	H	2-MeO-5-ピリミジ ニル	175-7
116	6-F	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	177-9
117	4-MeO	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	164-5
118	—	COOMe	-CH(Me)Ph	6-MeO-3-ピリジル	132-3
119	—	COOMe	Me	5,6-(MeO) ₂ -3-ピリ ジル	110-2
120	—	COOMe	H	4-Cℓ-6-[N-(2- MeOCO-Ph)NHCO]- 2-ピリジル	210-2
121	—	COOMe	H	4-MeO-6-[N-(2-MeO -CO-Ph)NHCO]-2-ピ リジル	195-9
122	—	COOMe	H	6-[N-(2-MeOCO-Ph)- NHCO]-3-ピリジル	198-200
123	—	COOMe	H	6-CF ₃ CH ₂ O-3-ピリ ジル	173-4
124	—	COOMe	H	2,5-(MeO) ₂ -6-[N- (2-MeOCO-Ph)NHCO] -3-ピリジル	195-9

化合物	(R ¹) _n	Z	Y	A	m. p. (°)
125	—	COOMe	H	4,6-(EtO) ₂ -2-ピリ ジル	115-6
126	—	COOMe	2-Me- ベンジル	2-MeO-3-ピリジル	101-3
127	5-NH ₂	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	171-3
128	—	COOMe	H	6-(2,3,4-Cl ₃ -1- ピロリル)-3-ピリ ジル	183
129	—	2-ベンズイミ ダゾリル	H	6-MeO-3-ピリジル	272-5
130	—	COO-アリル	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	113-5
131	—	COOCH ₂ -C≡CH	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	163-5
132	3-F	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	107-9
133	5-OH	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	203-5
134	5-I	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	154-6
135	5-MeOCO	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	155-6
136	5-MeCONH	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	253-6
137	—	COOMe	-CH(Me)- COOMe	6-MeO-3-ピリジル	134-5
138	—	COOMe	2-Me-ベ ンジル	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	油状物
139	—	COOEt	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	136-8
140	—	COOH	H	5-Cl-6-MeO-3-ピリ ジル	247-50
141	5-MeSO ₂ NH	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	184-5
142	—	COOMe	H	5-シアノ-3-ピリジ ル	190-2

化合物	(R ¹) _n	Z	Y	A	m. p. (°)
143	—	COOMe	H	6-ホルミル-3-ピリジル	153-7
144	—	COOMe	H	5-Br-2-MeO-3-ピリジル	180-2
145	4-Cl	COOMe	Me	2-MeO-5-ピリミジニル	86-8
146	—	COOMe	H	2-Cl-4-ピリジル	108-10
147	—	COOMe	H	2-Cl-6-MeO-3-ピリジル	144-5
148	—	COOMe	H	6-(2,3,4,5-Cl ₄ -1-ピロリル)-3-ピリジル	289
149	—	COONa	H	6-Cl-3-ピリジル	300
150	—	COOMe	H	6-MeOCH ₂ -3-ピリジル	117-8
151	—	COOMe	H	5-シアノ-6-MeO-3-ピリジル	247-50
152	—	5-Me-1,3,4-チアジアゾール-2-イル	H	6-MeO-3-ピリジル	143-5
153	—	COOMe	H	5-シアノ-6-Me ₂ N-3-ピリジル	190-2
154	—	COOMe	H	5-MeSO ₂ O-3-ピリジル	149-51
155	—	COOMe	H	6-(2,3,5-Cl ₃ -1-ピロリル)-3-ピリジル	134-5
156	—	COOMe	H	6-MeOCO-3-ピリジル	141
157	—	COOMe	H	5-PhCH ₂ O-3-ピリジル	123-31
158	—	COOMe	H	5-MeS-3-ピリジル	122-3
159	—	COOMe	H	5-MeOCO-2-ピリジル	187-8

化合物	$(R^1)_n$	Z	Y	A	m. p. (°)
160	—	COOMe	H	2,6-(MeO) ₂ -3-ピリ ジル	141-3
161	—	COOMe	H	5-MeSO ₂ -3-ピリジル	168-70
162	—	COOMe	H	5-MeSO-3-ピリジル	130-2
163	—	COOMe	Me	5-MeS-3-ピリジル	油状物
164	—	COOMe	H	5-(N≡C-CH ₂ O)-3-ピ リジル	固形物
165	—	COOMe	Me	5-MeSO ₂ -3-ピリジル	109-11
166	—	COOMe	H	5-ClCH ₂ S-3-ピリジル	112-4
167	—	COOH	H	6-Cl-3-ピリジル	240
168	—	COOMe	H	5-MeOCO-3-ピリジル	147-8
169	—	COOMe	H	6-(N-(2-MeOCO-Ph)- NHCO)-3-ピリジル	195-9
170	—	COOMe	H	5-Me-3-ピリジル	116-7
171	—	COOMe	H	6-MeO-5-NO ₂ -3-ピリ ジル	150-1
172	—	COOMe	H	6-PhO-3-ピリジル	97-8
173	—	COOMe	H	5,6-(MeS) ₂ -3-ピリ ジル	157-8
174	—	COOMe	Me	2,6-(MeO) ₂ -3-ピリ ジル	103-5
175	—	COOMe	Me	5-MeOCO-3-ピリジル	油状物
176	—	COOMe	Me	5-Me-3-ピリジル	114-5
177	—	COOH	H	5-HOCO-3-ピリジル	275
178	—	COOMe	H	5-アセチル-6-Me-3- ピリジル	144-5
179	—	COOMe	H	5-Ph-3-ピリジル	124-5
180	—	COOMe	Me	6-PhO-3-ピリジル	114-5

化合物	$(R^1)_n$	Z	Y	A	n. p. (°)
181	—	COOMe	H	5-[N-(2-MeOCO-Ph)-NHCO]-3-ピリジルチオ	180-2
182	—	COOMe	H	5-PhCH ₂ S-3-ピリジル	104-6
183	—	COOMe	Me	5-MeO-2-ピラジニル	81-3
184	4-F	COOMe	Me	6-MeO-3-ピリジル	102-4
185	—	COOMe	Et	6-MeO-3-ピリジル	53-5
186	—	COOMe	H	2-MeO-5-ピリミジニル	164-5
187	—	COOMe	Me	2-MeO-5-ピリミジニル	128-30
188	—	COOMe	H	4, 6-(MeO) ₂ -2-PhCH ₂ O-5-ピリミジニル	127-9
189	—	COOMe	H	2-Cl-4CF ₃ -5-ピリミジニル	139-40
190	—	COOMe	H	2-Me ₂ N-4CF ₃ -5-ピリミジニル	133-6
191	—	COOMe	H	2-MeO-4CF ₃ -5-ピリミジニル	139-40
192	—	COOMe	H	6-Cl-5-MeO-2-ピラジニル	168-71
193	—	COOMe	H	5-Br-2-Me-4-ピリミジニル	165-6
194	—	COOMe	H	2, 4, 6-(MeO) ₃ -5-ピリミジニル	153-5
195	—	COOMe	Me	6-Cl-3-ピリジル	84-6
196	—	COOMe	H	2-Cl-4-ピリミジニル	159-61
197	—	COOMe	H	5-Me-2-ピラジニル	158-60. 5
198	—	COOMe	H	2-MeO-4-ピリミジニル	135-6
199	—	COOPr	H	2-MeSO ₂ -5-ピリミジニル	129-31
200	—	COOPr	H	2-MeSO-5-ピリミジニル	116-8

化合物	$(R^1)_n$	Z	Y	A	m. p. (°)
201	—	COOPr	H	2-MeO-5-ピリミジニル	104-5
202	—	COOEt	H	2-EtO-5-ピリミジニル	134-5
203	—	COOH	H	2-EtO-5-ピリミジニル	150-62
204	—	COOMe	H	2-Me-5-ピリミジニル	141-3
205	—	COOMe	H	5-ピリミジニル	158-61
206	—	COOMe	Me	2-Me-5-ピリミジニル	88-90
207	—	COOMe	H	2-Cl-5-ピリミジニル	159-61
208	—	COOMe	H	2-Br-5-ピリミジニル	177-8
209	—	COOMe	H	2-PhCH ₂ NH-5-ピリミジニル	192-4
210	—	COOMe	H	2-ホルホリノ-5-ピリミジニル	222-3
211	—	COOMe	H	5-Br-2-MeS-4-ピリミジニル	192-4
212	—	COOMe	H	5-Br-2-MeO-4-ピリミジニル	178-80
213	—	COOMe	H	2-MeOCOCH ₂ NH-5-ピリミジニル	194-7
214	—	COOMe	H	2,6-Cl ₂ -4-ピリミジニル	170-5
215	—	COOMe	H	2-CF ₃ -5-ピリミジニル	143-5
216	—	COOMe	H	2-Ph-5-ピリミジニル	151-5
217	—	COOMe	H	2,6-(MeO) ₂ -4-ピリミジニル	167-9
218	—	COOMe	Me	2-Ph-5-ピリミジニル	ガム状物
219	—	COOMe	H	2,6-Cl ₂ -5-ピリミジニル	135-7
220	—	COOMe	H	2-NC-5-ピリミジニル	186-8
221	—	COOMe	H	4,5-(MeO) ₂ -2-ピリミジニル	182-3

化合 物	$(R^1)_n$	Z	Y	A	m. p. (°)
222	—	COOMe	H	4,6-(MeO) ₂ -2-ピリミジニル	163-4
223	—	COOMe	H	2-MeONH-5-ピリミジニル	194-6
224	—	COOMe	H	2-MeNH-5-ピリミジニル	230-1
225	—	COOMe	H	2-C ℓ -4-(2-MeOCO-PhNH)- 5-ピリミジニル	190-2
226	—	COOMe	H	5-C ℓ -6-Me-2-ピラジニル	136-41
227	—	COOMe	H	5-MeO-6-Me-2-ピラジニル	166-9
228	—	COOMe	H	2-(N-メトキシ-N-メトキシ カルボニルアミノ)-5-ピリ ミジニル	151-2
229	—	COOMe	H	2-シクロプロピル-5-ピリ ミジニル	112-4
230	3-MeOCO	COOMe	H	6-MeO-3-ピリジル	111-4
231	—	COOMe	H	2-MeS-5-ピリミジニル	160-2
232	—	COOMe	H	5,6-C ℓ ₂ -2-ピラジニル	143-8
233	—	COOMe	H	5-(2-チエニル)-3-ピリジ ル	148-9
234	—	COOMe	H	5-(4-CF ₃ -Ph)-3-ピリジル	155-6
235	—	COOMe	H	5-(C ℓ SO ₂)-3-ピリジル	144-5
236	—	COOMe	H	5-(C ℓ ₂ CHS)-3-ピリジル	120-2
237	—	COOMe	H	5-(NH ₂ SO ₂)-3-ピリジル	185-7
238	—	COOMe	H	5-Br-6-C ℓ -3-ピリジル	157-9
239	—	COOMe	Me	5-NO ₂ -6-MeO-3-ピリジル	98-100
240	—	COOMe	H	2-(1-イミダゾリル)-5-ピ リミジニル	193-5
241	—	COOMe	H	4-MeO-2-MeS-5-ピリミジ ニル	140-2

化合物	(R ¹) _n	Z	Y	A	m. p. (°)
242	—	COOMe	Me	2, 6-(MeO) ₂ -4-ピリミジニル	101-3
243	—	COOH	3, 4-(MeO) ₂ -ベンジル	6-MeO-3-ピリジル	123-4
244	—	COOMe	H	5-(Me ₂ NSO ₂)-3-ピリジル	169-70
245	—	COOMe	H	5-Br-6-MeO-3-ピリジル	169-70
246	—	COOMe	H	5-Br-6-MeSO ₂ -3-ピリジル	223-5
247	—	COOMe	H	5-Br-6-MeSO-3-ピリジル	160-2
248	—	COOC ₅ H ₁₁	H	2-MeO-3-ピリジル	47-8
249	—	COO-アリル	H	2-MeO-3-ピリジル	80-1
250	—	COOMe	2-Me-ベンジル	6-(2-Me-ベンジル)-3-ピリジル	油状物
251	—	COOMe	H	2-Cl-4-キノリニル	163-4
252	—	COOMe	-CH ₂ Ph	6-MeO-3-ピリジル	101-2
253	4, 5-MeO ₂	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	152-4
254	—	COOMe	H	5-NH ₂ -6-MeO-3-ピリジル	202-3
255	—	COOMe	Me	2, 4-(MeO) ₂ -5-ピリミジニル	78-81
256	—	COOMe	2-MeO-ベンジル	2-MeO-5-ピリミジニル	ガム状物
257	—	COOMe	H	4-Me-2-MeS-5-ピリミジニル	78-81
258	—	COOMe	H	2-(3-ピリジルオキシ)-5-ピリミジニル	124-6
259	—	COOMe	H	2-F-3-ピリジル	130-1
260	—	COOMe	2-Me-ベンジル	5, 6-(MeO) ₂ -3-ピリジル	油状物

化合物	(R ¹) _n	Z	Y	A	m. p. (°)
261	—	COOMe	H	5,6-メチレンジオキシ-3-ピリジル	168-79
262	—	COOMe	H	5-I-6-MeO-ピリジル	173-5
263	3,4-Me ₂	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	126-7
264	4-Cl	COOMe	H	2-MeO-3-ピリジル	128-30

下記の化合物もまた製造された。

- a) エチルN-(6-メトキシ-3-ピリジンチオカルボニル)アントラニレート、油状物(化合物265)
- b) メチルN-(5,6-ジメトキシ-3-ピリジンチオカルボニル)-アントラニレート、m.p. 154~5°(化合物266)。
- c) メチルN-(2-メトキシ-5-ピリミジンチオカルボニル)-アントラニレート、m.p. 135~7°(化合物267)、および
- d) イソブチルN-(6-メトキシ-3-ピリジンチオカルボニル)-アントラニレート、油状物(化合物268)。

試験例

化合物を1種以上の

Phytophthora infestans: トマトの葉枯れ病

Plasmopara viticola: ブドウのベト病

Erysiphe graminis: 大麦のウドンコ病

Pyricularia oryzae: イネの枯れ病

Pellicularia sasakii: イネ葉鞘の枯れ病

Botrytis cinerea: 灰色カビ病

Venturia inaequalis: リンゴの赤カビ病

Leptosphaeria nodorum: イネ科植物の顕苞のできもの

に対する活性について評価した。

湿潤剤を含有する、所望濃度の各化合物の水性の溶液または分散液を供試植物

の茎基部に適宜、噴霧または浸漬により適用した。次に植物または植物の部分に適当な試験病原体を接種し、植物の生長および病気の発現を維持するのに適した調整された環境条件の下に保持した。適当な時間の経過後に、その植物の患部の感染度を肉眼で評価した。各化合物が500ppm(w/v)またはそれ以下の濃度でその病気を50%以上制御した場合、それらは活性であるとみなした。

化合物の28、38、41、50、98、101、155、216および260は*Phytophthora infestans*に対して活性を示し；

化合物の9、28、36、37、49～51、54、56、59、61、66、67、70、71、83、98、101、111、113、114、116、120、121、137、139、142、156、161、174～178、184、187、208、222、223、235、240～242、245および251は*Plasmopara viticola*に対して活性を示し；

化合物の1～3、9～12、20、23、25～27、29～31、34、35、44、46、54、58、61、63、71、72、78、79、90～94、96、99、101、106～108、116、119、130、131、139、151、152、171、174、183～187、192、202、213、217、223、224、226～228、232、239、242、245～247、249、250、252および260は*Erysiphe graminis*に対して活性を示し；

化合物の1、1a、2、6a、42、43、48、57、59、62、64、65、110、113、144、146、172、204、206、223および251は*Pyricularia oryzae*に対して活性を示し；

化合物の14、39、43、54、100、101、185、189、190および252は*Pellicularia sasakii*に対して活性を示し；

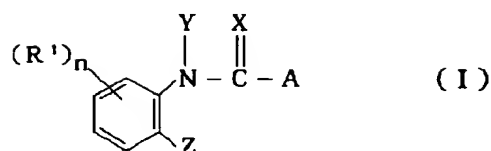
化合物の42、45～47、53、55、106、113、170、202および225は*Botrytis cinerea*に対して活性を示し；

化合物の1、8、12、17、40、55、74、90、98、104、127、129、162、164、178、185、193、198、213、218、219、222および224は*Venturia inaequalis*に対して活性を示し；

化合物の33、52、178、190、194および223は*Leptosphaeria nodorum*に対して活性を示した。

請求の範囲

1. 式 I



〔式中、XはOまたはSであり；

Aは少なくとも1個の窒素原子を含有し、場合により1個以上の基 R^2 で置換されている6員のヘテロアリール基であり；

R^1 はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、 $\text{Y}^1\text{-X}$ またはアミノ（これらの各々は場合により置換されている）、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アシル、アシルオキシ、場合により置換された複素環基または場合により置換されたフェニルであり；またはそれらが結合している炭素原子と一緒にになった2個の隣接基は場合により置換されたベンゾ環を形成することができ；

R^2 は R^1 と同じ意味を有するか、またはそれらが結合している炭素原子と一緒にになった2個の隣接基は場合により置換された複素環式環を形成することができ；

Yはアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニルまたはアルキニル（これらの各々は場合により置換されている）、水素またはアシルであり；

Y^1 はYと同じ意味を有するか、または場合により置換されたフェニルもしくは場合により置換された複素環基であり；

Zは $\text{C}(=\text{X}^1)\text{-X}^2\text{-R}^3$ 、シアノ、場合により置換された複素環基、 $\text{-C}(\text{R}^5)=\text{N-OR}^6$ または $\text{-C}(\text{R}^5)=\text{N-NR}^6\text{R}^7$ であり；

R^3 はアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）、水素または無機もしくは有機の陽イオン基であり；

X^2 および X^2 は同一または異なっているもよく、O または S であり；

R^5 、 R^6 および R^7 は同一または異なっているもよく、アルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルケニル、アルキニル、フェニルまたは複素環基（これらの各々は場合により置換されている）または水素であり、または R^6 および R^7 はそれらが結合している原子と一緒に環を形成することができ；そして
 n は 0 ~ 4 である]

で表される化合物、金属塩によるその錯体並びに酸である該化合物の塩基との塩および塩基である該化合物の酸との塩〔但し、Y が水素でありそして

i) Z がカルボキシ、メトキシカルボニルまたはエトキシカルボニルである場合には、環 A は非置換のピリジルまたはピラジニルではなく；そして

ii) Z がカルボキシでありそして n が 0 である場合には、A は 2-クロロ-3-ピリジル、6-(2-ジエチルアミノエトキシ)-3-ピリジルまたは 2-ピリジル基ではない]。

2. 請求項 1 記載の化合物を農薬上許容し得る希釈剤または担体との混合物として含有する抗真菌組成物。

3. 病原性真菌のはびこる場所またははびこり易い場所に請求項 1 記載の化合物を適用することからなる該場所の病原性真菌の撲滅

方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/GB 95/00570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07D213/82 C07D213/81 C07D239/30 C07D215/50 C07D241/24 C07D401/12 C07D409/04 A01N43/40 C07D413/12 C07D405/12 C07D417/12 C07D413/04 C07D401/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY, vol. 44, no. 9, 1980 TOKYO JP, pages 2143-2147, O. KIRINO ET AL. 'Fungicidal activity of N-benzoylanthranylates and related compounds' see table II	1-3
X	DE.A.24 17 216 (BASF AG) 6 November 1975 see the whole document	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on, or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
2 May 1995		15. 05. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bosma, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/GB95/00570

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
A complete search is not possible on economic grounds, because the subject matter of claim 1 is too broad and comprises many already known compounds. Therefore the search has been based on the examples and the claims as indicated below. (Claim 1 has been searched incompletely)

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/GB 95/00570

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2417216	06-11-75	AT-B- 341828	27-02-78
		BE-A- 827567	06-10-75
		CA-A- 1030446	02-05-78
		CH-A- 594353	13-01-78
		FR-A, B 2267043	07-11-75
		GB-A- 1494695	14-12-77
		NL-A- 7504178	13-10-75
		US-A- 4001416	04-01-77
<hr/>			

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	
A 6 1 K 31/505		9454-4C	A 6 1 K 31/505	
31/535		9454-4C	31/535	
C 0 7 D 213/85		9164-4C	C 0 7 D 213/85	
239/56		8615-4C	239/56	
241/18		8615-4C	241/18	
401/04	2 0 7	9159-4C	401/04	2 0 7
401/12	2 0 7	9159-4C	401/12	2 0 7
	2 3 5	9159-4C		2 3 5
	2 3 9	9159-4C		2 3 9
	2 5 7	9159-4C		2 5 7
405/12	2 1 3	9159-4C	405/12	2 1 3
417/12	2 1 3	9053-4C	417/12	2 1 3

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG), AU, BG, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, J P, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US

(72)発明者 オズボーン, スーザン・エリザベス
イギリス国エセツクス州シー・ビー10 1
エツクス・エル, サフランウオールデン,
チエスターフオードパーク(番地なし)